

フェリハイドライト多孔体の合成と 大気浄化への応用

(株)豊田中央研究所
触媒研究室
鈴木賢一郎

【転載不可】



講演内容

- **背景**
- **Fh*多孔体の合成**
- **Fh多孔体の構造解析**
- **Fh多孔体のオゾン浄化能評価**
- **Fh多孔体の構造-活性相関解析**
- **まとめ**

*:Ferrihydrite (フェリハイドライト)

目的

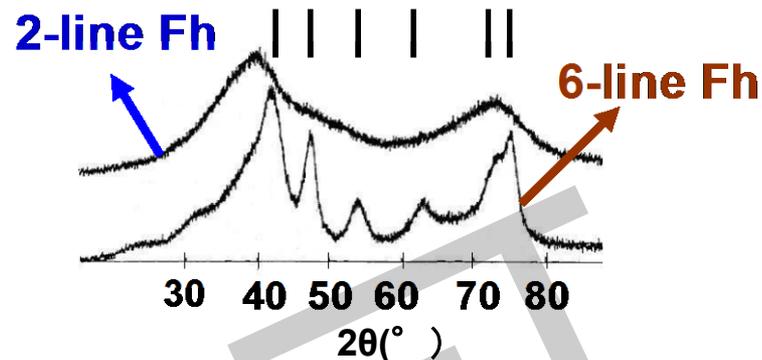
**O₃、VOCsを常温下 大気中で除去できる
触媒機能材料の研究開発**

背景

- 触媒材料としては活性が低い酸化鉄を
活性な触媒材料に出来ないか
- O₃浄化が出来ないか

フェリハイドライト(Fh)について

- 天然、合成フェリハイドライト
2-line, 6-line Fhが一般的
準安定 ($\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
(未焼成で使用)



Chem. Rev. 98 (1998) 2549

- 実用例 (室温レベル)

土壌中・排水中の重金属除去、鉱石採集、水処理

従来の Fh 合成方法



従来Fh品の特徴

- (1) 高度に水和
- (2) 熱的に不安定
- (3) 時間と共に相転移
- (4) 不均質な構造・細孔
- (5) 低いガス浄化性能

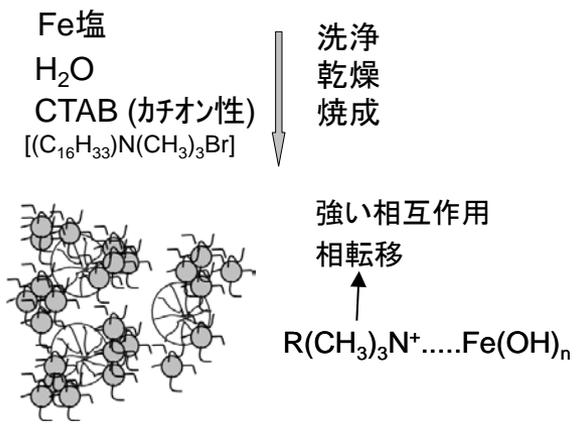
近年のハイインパクト誌でのFh報告(構造)例

- (1) *Science* 2007, 316, 1726
- (2) *Science* 2008, 319, 1631
- (3) *Science* 2009, 325, 184

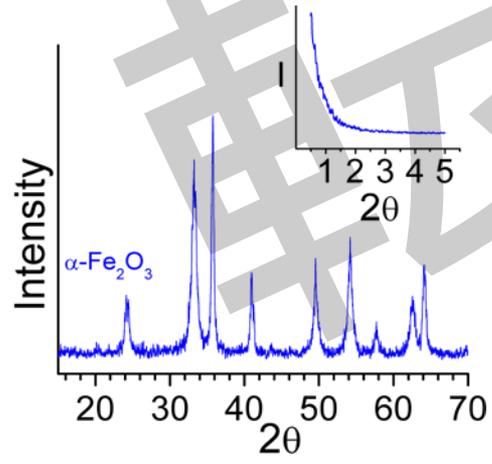
◎本研究のアプローチ: 鋳型剤を用いた自己組織化法による合成

これまでに合成したFe系酸化物(ノンメソ~メソ多孔体)

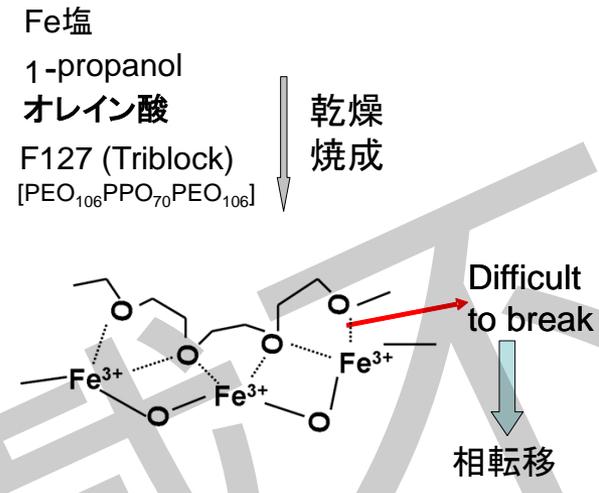
(I) 沈殿自己組織化
水中 (CTAB使用)



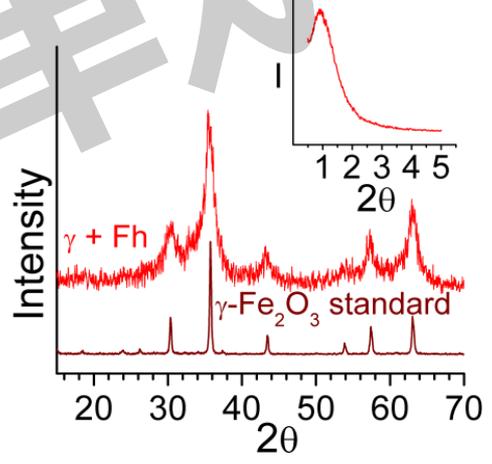
ノンメソ α-Fe₂O₃ (=C10)



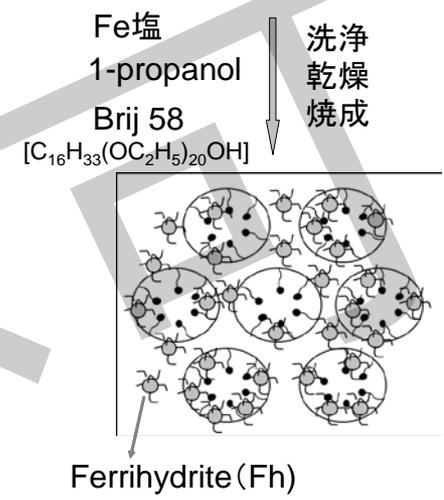
(II) 蒸発誘起自己組織化
ゾルゲル(F127使用)



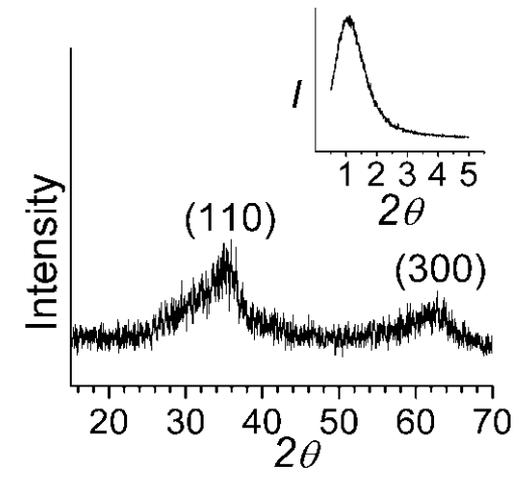
メソ γ-Fe₂O₃+Fh (=MS10)



(III) 沈殿析出自己組織化
有機溶媒中 (Brij58使用)



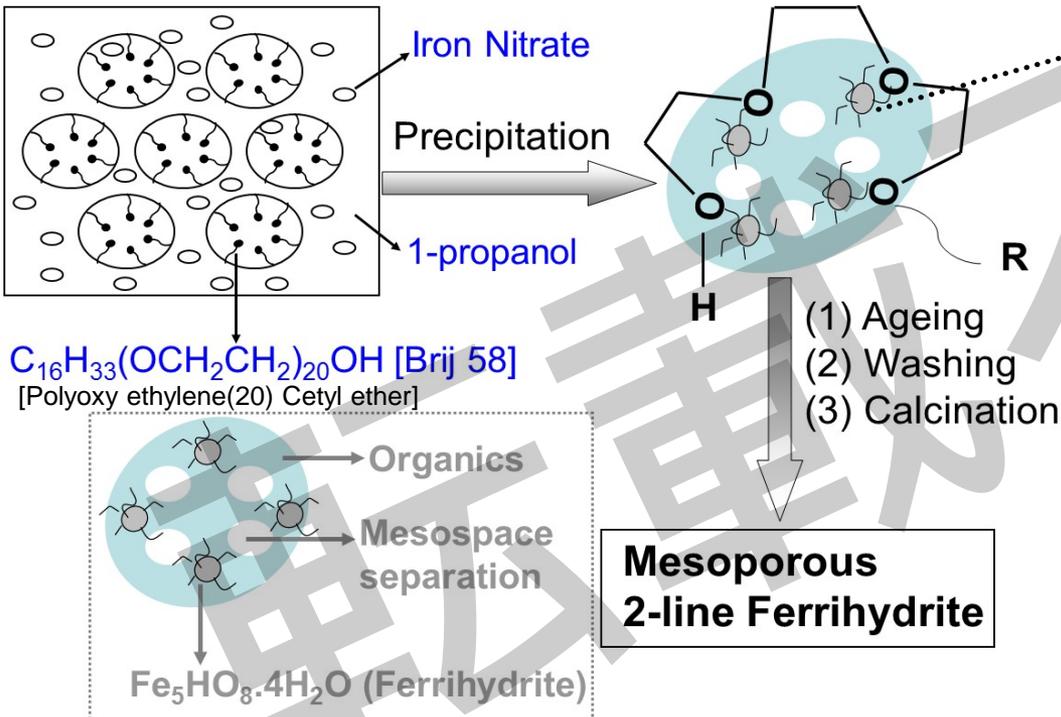
メソ 2LFh (=M2LFh)



メソポーラス2-lineフェリハイドライト (M2LFh) の合成

沈殿析出自己組織化

; Liquid crystal templating route-Precipitation/Hydrothermal

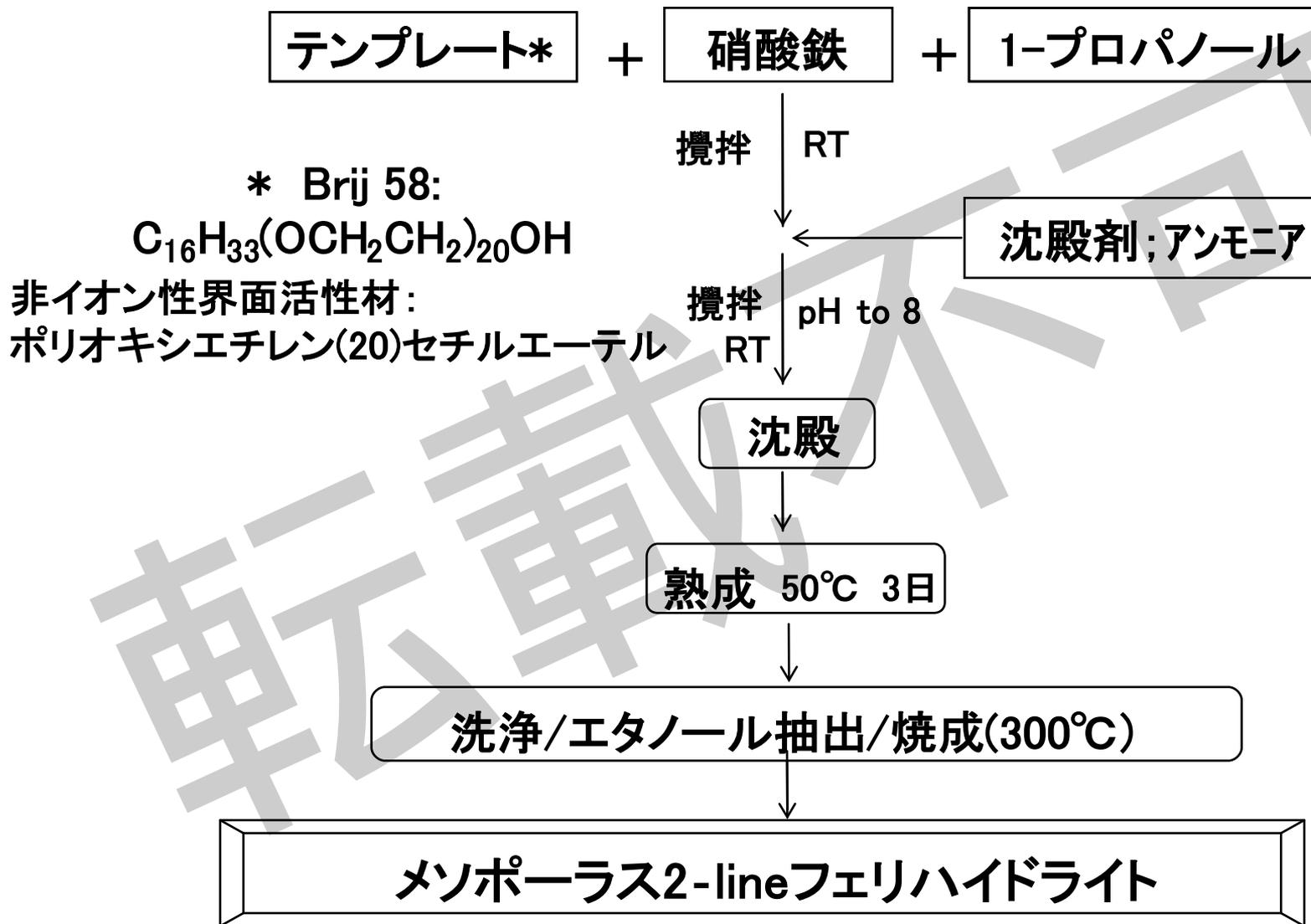


Fh ナノ粒子は鑄型剤で安定化:
但し、弱いH結合、洗浄工程で
容易に除去可能

キープポイント

- 選択的なFhの形成
- 限定的な水量
- 少ない溶液相中での結晶成長
- 鑄型剤とFhの弱い相互作用
- 粒子間メソ細孔による構造安定性

メソポーラス2-lineフェリハイドライト (M2LFh) の合成



M2LFhの構造解析：XRD、メスバウアー

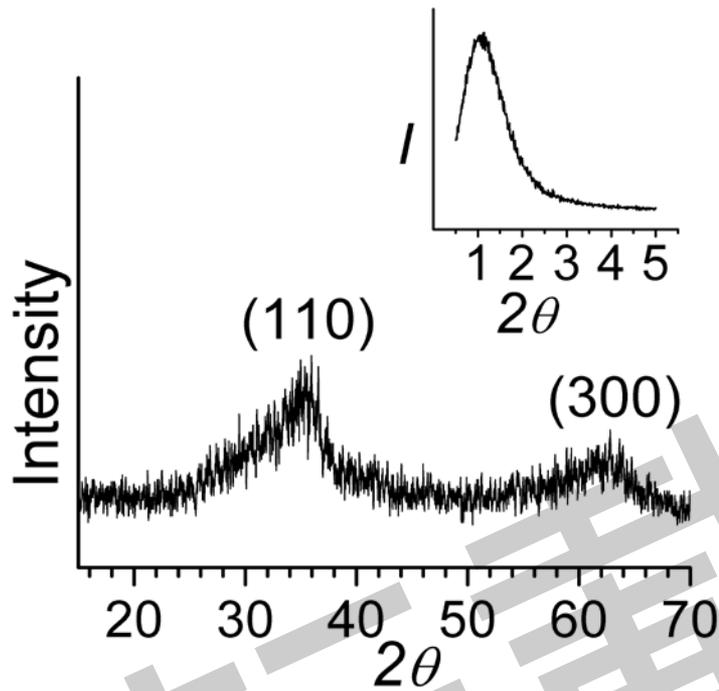


図1. XRDパターン

- 2本のブロードなピークパターン
[d -値 0.26 nm (110)と 0.15nm (300)]
→ 構造既知の**2LFh** XRDパターンに類似
- 低角XRDパターンより不規則な
メソ細孔を確認

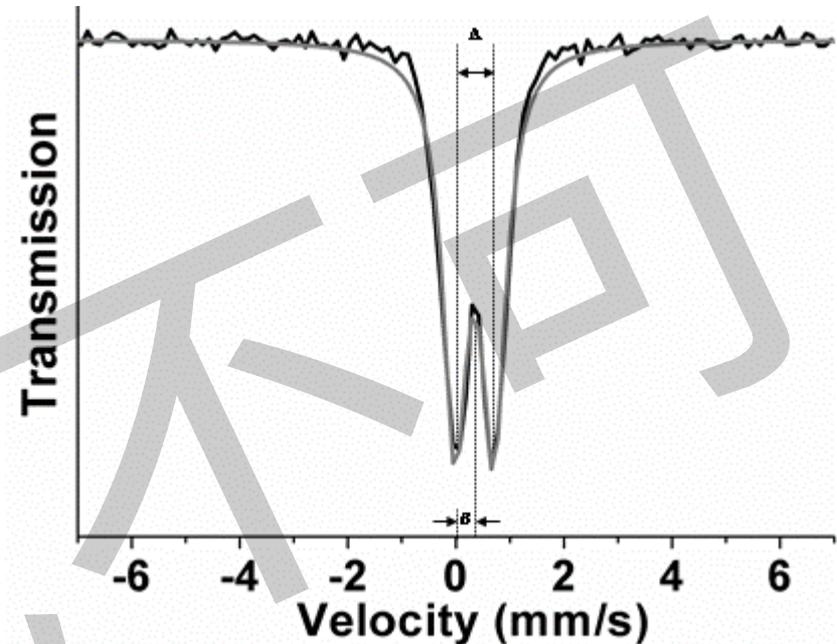


図2. メスバウアー解析結果

- メスバウアースペクトルは2本の
ピークが主要成分で、異性体シフト(δ)
0.34mm/s, 四曲分裂(Δ) 0.72 mm/s
→ **2LFh**に類似

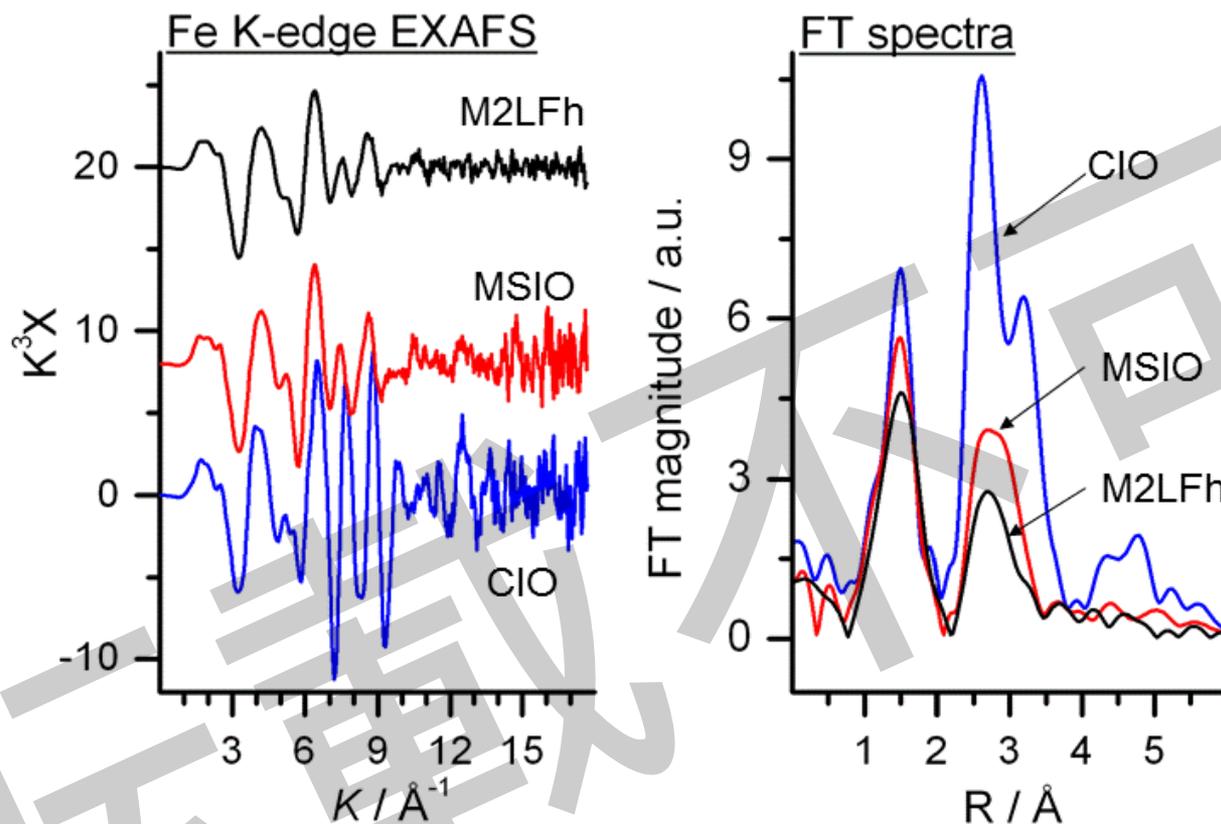


図. Fe-K edge EXAFS スペクトル(左)とFTスペクトル(右)
M2LFh: メソ2LFh (黒), MSIO: メソ[γ +Fh] (赤), CIO: α - Fe_2O_3 (青)

- M2LFh、MSIOの2-4 \AA のピーク(Fe-O-Feに由来)は結晶性酸化鉄に比べ小さい→長距離秩序性に欠けることを示唆

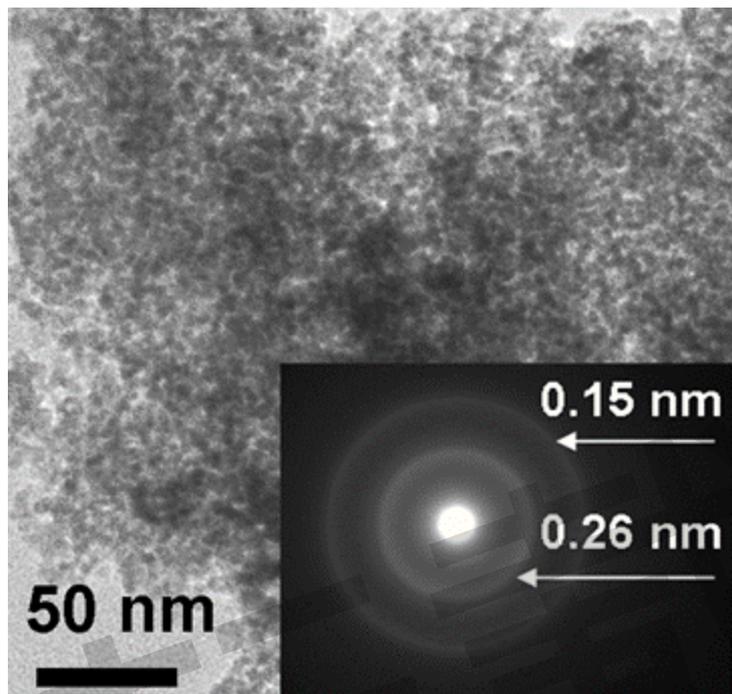


図1. TEM像とSAEDパターン

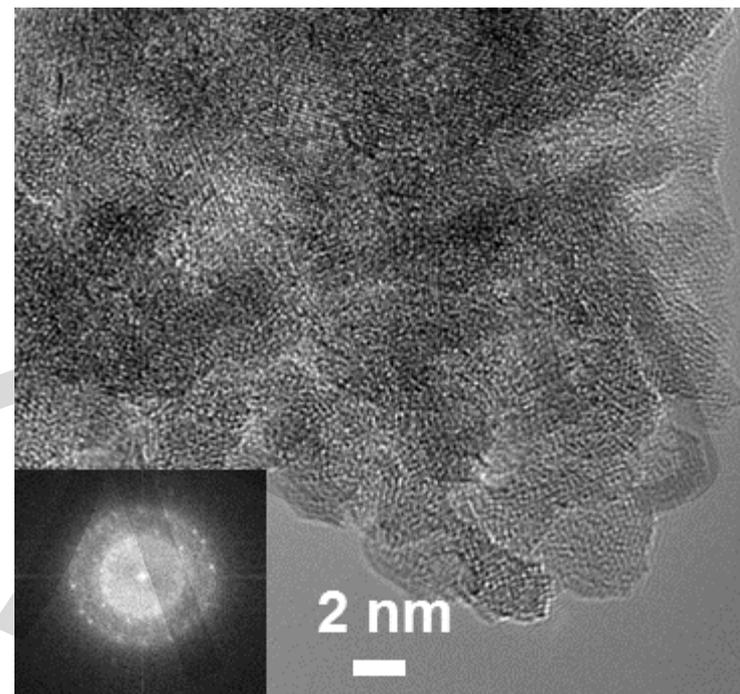


図2. HRTEM像と高速フーリエ変換パターン(FFT)

- ナノ粒子の凝集による**メソ細孔**を形成
- M2LFhの一次粒子径は5-8 nm (HRTEM)
- SAEDパターンにおける0.26nmと0.15nmの2個の同心円は
広角XRDのd値に一致
- HRTEM像とFFT回折像は既報告の**2LFh**に類似

【転載不可】

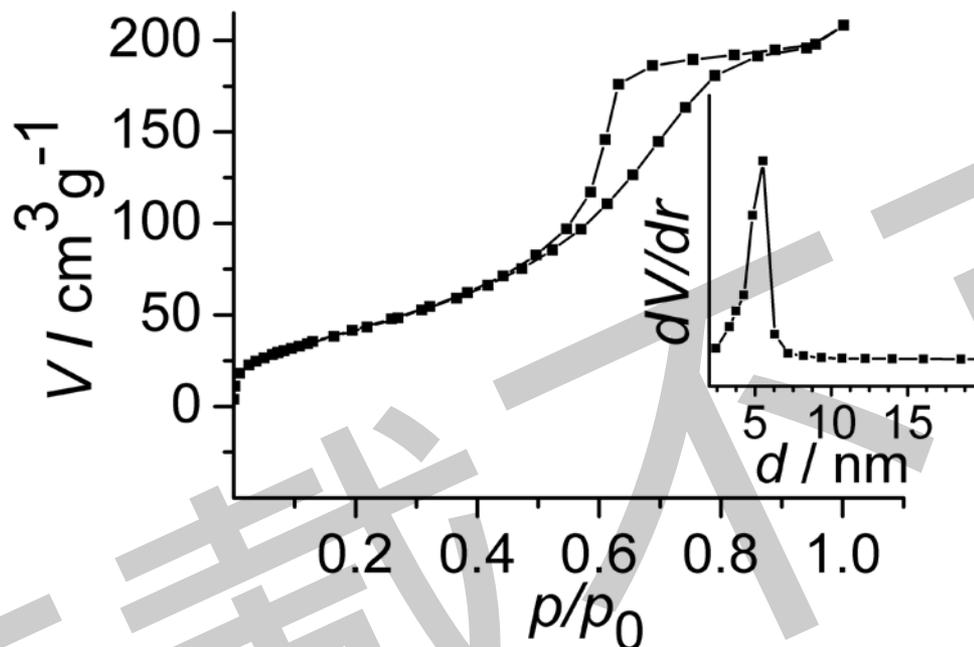


図. N₂吸着等温線とBJHプロット(図中)

- N₂吸着等温線はメソ孔を持つ固体表面への吸着を示す典型的なIV型
- BJH細孔分布による中心細孔径: 5.6nm
- BET比表面積: 180m²/g、細孔容積: 0.36cm³/g

◎メソ孔領域に均一な細孔を持つ2LFhであることを確認

O₃ 除去能 (@室温)

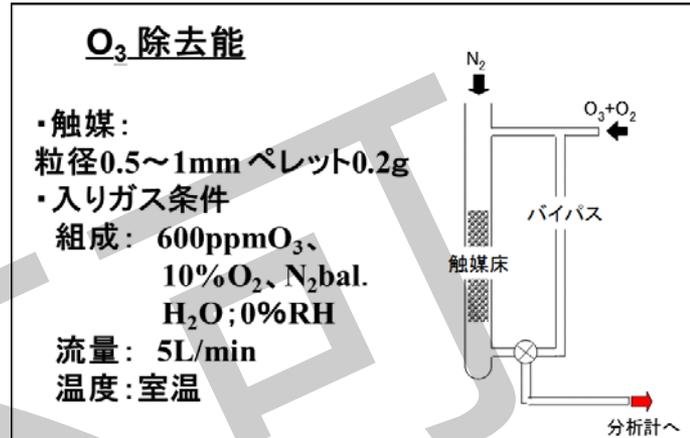
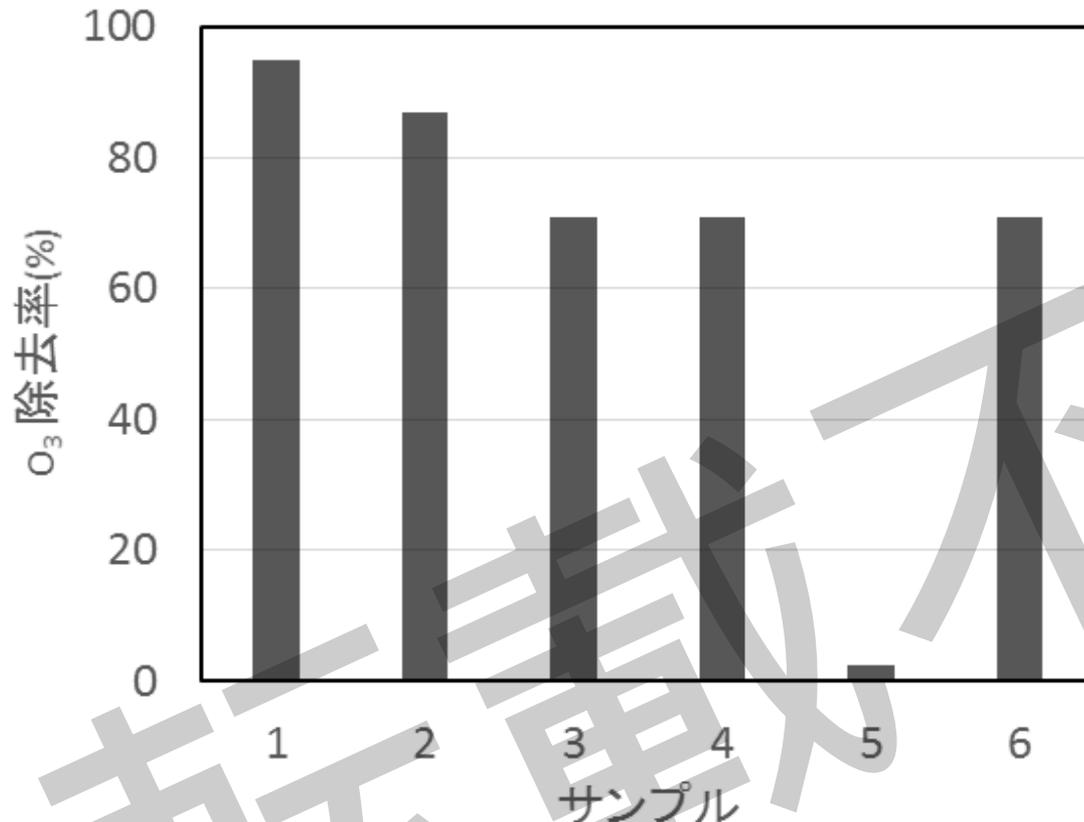


図. O₃除去率 :

(1) メソ 2L Fh (M2LFh): 180 m²/g

(3) α-Fe₂O₃ (ClO) : 82 m²/g

(5) γ-Fe₂O₃ (試薬): 17.5 m²/g

(2) メソ [γ + Fh 47%] (MSIO): 140 m²/g

(4)従来品の2L Fh : 226 m²/g

(6) 市販O₃分解触媒 MnO₂: 200 m²/g

Science 2007, 316, 1726

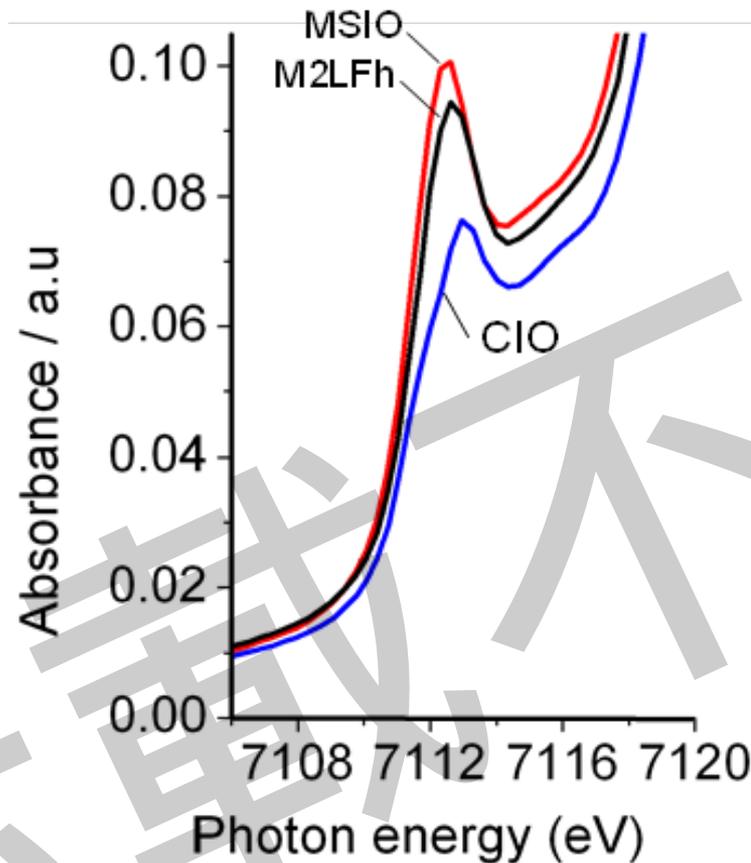


図. Fe K-edge XANESスペクトル

- M2LFh, MSIOのPre-edgeピーク→Fh粒子表面上の配位不飽和なFeサイトの存在
- ClO Pre-edgeピークは、 α -Fe₂O₃のO原子はFe³⁺の回りにほぼ均一に充填され、基本的には正八面体構造をしているが、そこからわずかに歪んでいるため

M2LFhの表面構造シミュレーション(密度関数理論=DFT計算)

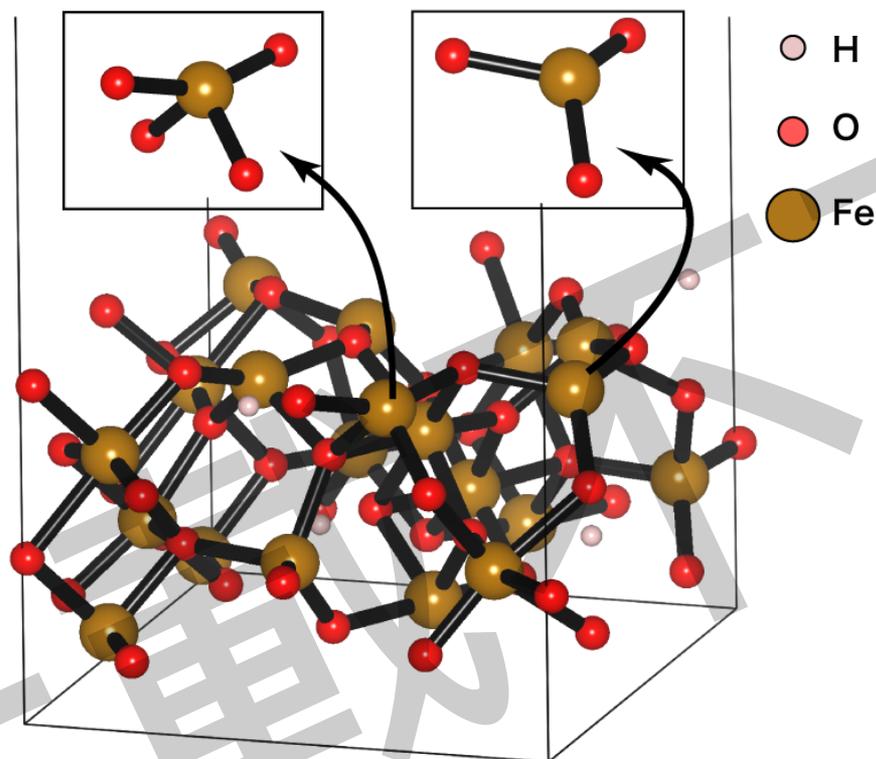


図. Fh主構成面の(110)表面のDFT計算による表面構造

[MichelのFh構造のモデル(*Science*,2007,316,1726)を使用]

➤ Fh表面には酸素不飽和の鉄(3配位、4配位)が主に存在

Chemistry A European Journal, 2011, 17, 1092

Fhの構造と活性 O K-edge NEXAFS (SAGA Light Source)^{15/18}

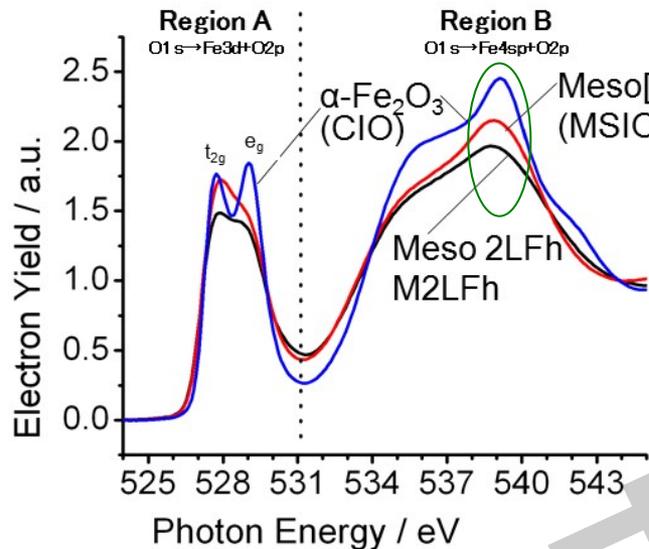


図1. O K edge NEXAFS スペクトル

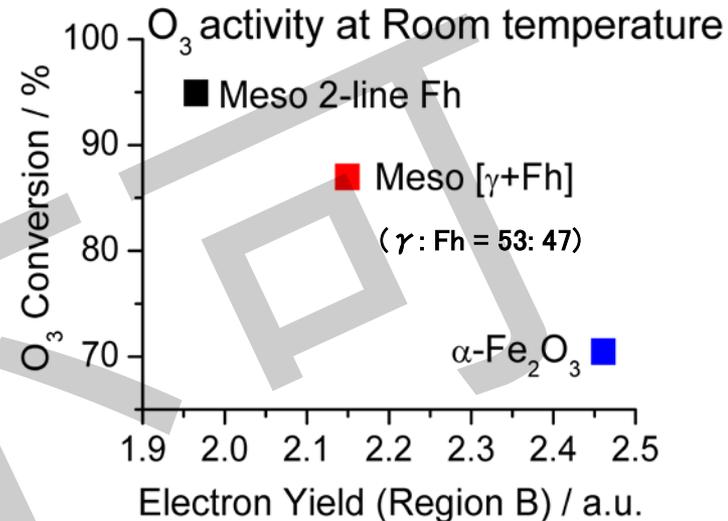
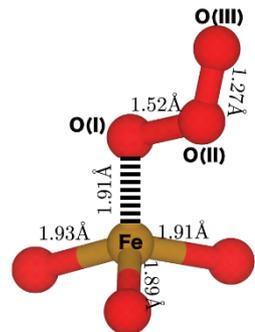


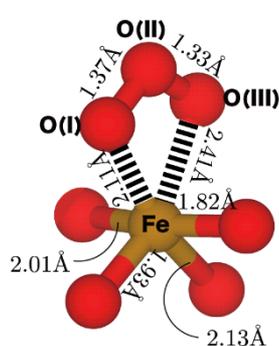
図2. 電子収量強度 (NEXAFSスペクトル B領域のピーク最大値) と O₃ 浄化能

- 電子収量強度 (@539eV) は Fh 割合が低いほど高い
 - Fh 割合が低い材料ほど Fe4sp+O2p の混成軌道 [=σ分子軌道] が支配的
 - Fh 割合が高い材料ほど Fe3d+O2p の混成軌道 [=π(+σ)] が支配的
- Fe4sp の電子密度状態は局在化が弱い ため O₃ との相互作用も弱い
- Fe 4sp の増加と共に O₃ 浄化活性は低下

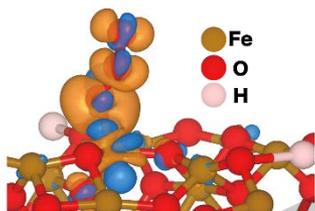
a) 3配位Feサイト



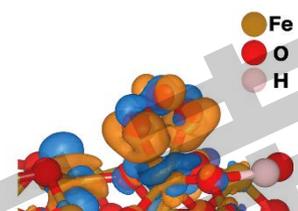
b) 4配位Feサイト


 図1. O₃吸着構造

c) 3配位Feサイト



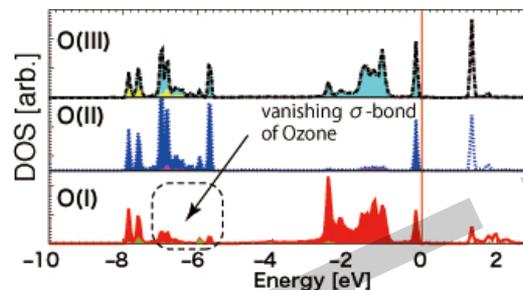
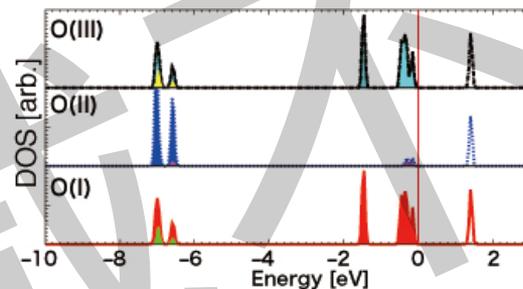
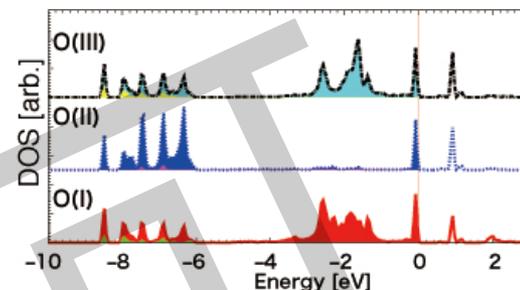
d) 4配位Feサイト


 図2. O₃の吸着による電子密度の変化
(橙は増加、青は減少)

- 3配位Feサイト上のO₃はOとO₂に解離吸着
 - ・Fe-O(I)結合距離はFhのFe-Oと同じ(図1 左)
 - ・σ結合に関与している電子の消失(図3 a)
- 電荷はFeサイトからO₃サイトへ移動(図2)

● Eley-Riedel 型の反応機構を推定(図4)

Ange. Chem., Int. ed., 2011, 50, 7381

 a) O₃が3配位Feサイトへ吸着

 b) O₃が4配位Feサイトへ吸着

 図3. O₃状態密度

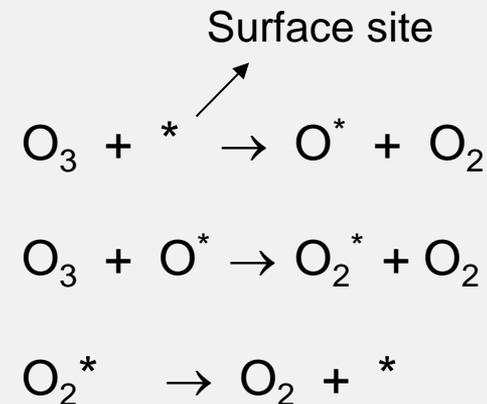
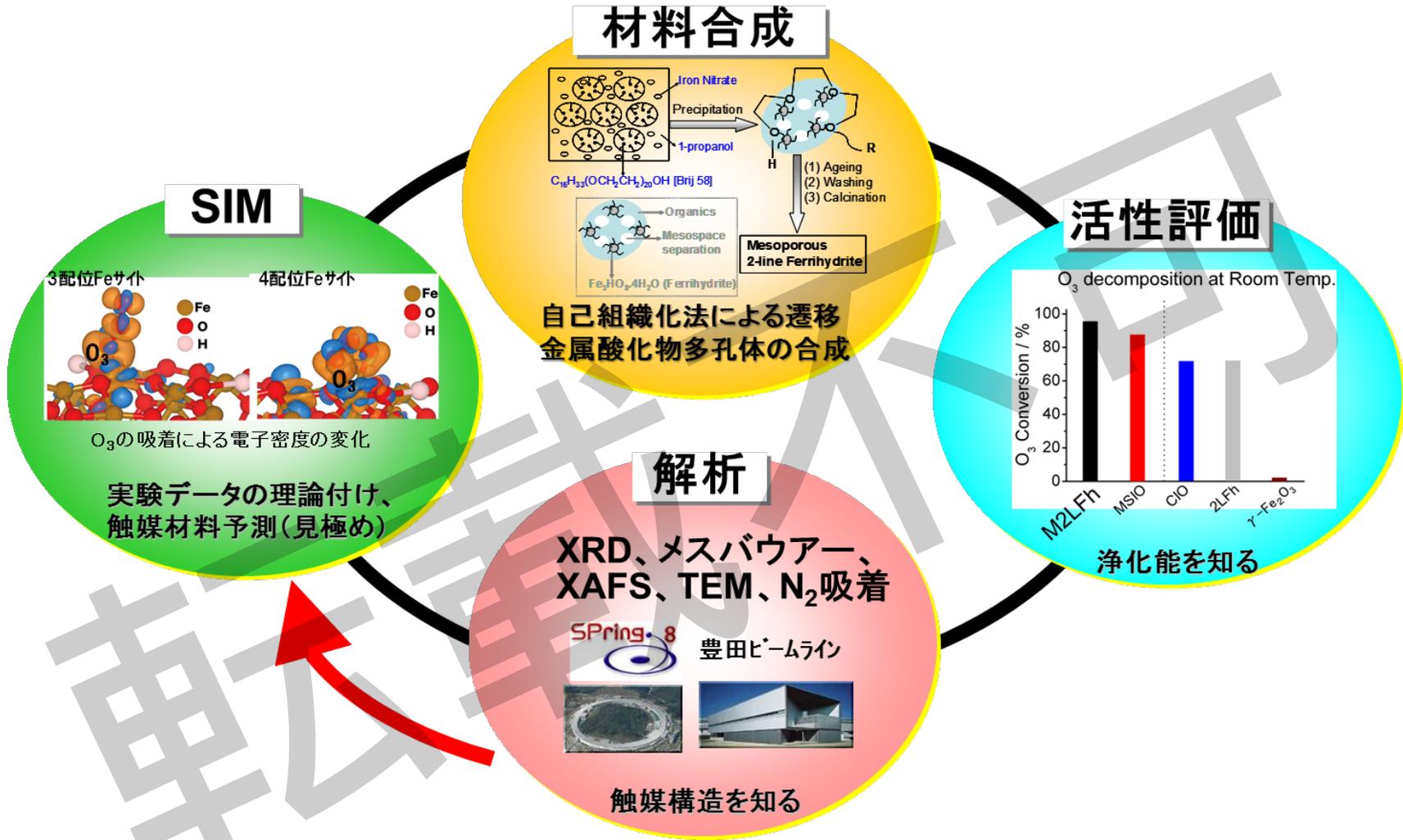
 c) O₃吸着無し


図4. Eley-Riedel 反応機構

J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 9041

- 鑄型剤の自己組織化を用いる合成法により得られたメソ細孔構造のメソポーラス2ラインフェリハイドライト (M2LFh) は、高比表面積、高細孔容積、反応活性な表面欠陥サイト、安定な相構造などの特徴を有していた。
- M2LFhは酸化鉄材料の中で、 O_3 に対し最も高い除去能を発現した。
- 豊田ビームライン等でのXAFSによる解析結果とこれまでのキャラクタリゼーション結果とを併せることで、M2LFhの状態構造を明らかにすると共に、活性発現の要因を解明出来た。

触媒材料開発のアプローチ



XAFSの解析により詳細な構造や電子状態が明らかとなりSIMのモデルを組み立てられる。これにより、より理論的解釈が可能になり材料開発にフィードバック。